

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018659

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-416974
Filing date: 15 December 2003 (15.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

19.1.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月15日

出願番号
Application Number: 特願2003-416974

[ST. 10/C]: [JP2003-416974]

出願人
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

2005年 1月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031414
【提出日】 平成15年12月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B01J 20/06
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 大森 昭浩
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成ケミカルズ株式会社内
【氏名】 清水 正
【特許出願人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 228095
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

有機高分子樹脂及び無機イオン吸着体からなる、外表面に開口する連通孔を有する多孔性の成形体であって、
 該成形体の外表面の開口率が10～90%であり、
 連通孔を形成するフィブリルの内部に空隙を有し、
 かつ、該空隙の少なくとも一部はフィブリルの表面で開孔しており、
 該フィブリルの外表面及び内部の空隙表面に無機イオン吸着体が担持されていることを特徴とする多孔性成形体。

【請求項2】

多孔性成形体を構成する連通孔が、成形体表面付近に最大孔径層を有することを特徴とする請求項1記載の多孔性成形体。

【請求項3】

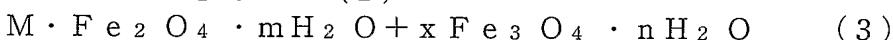
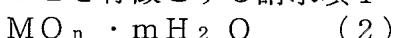
空孔率が50～90%、成形体表面の開口径が0.01μm～50μmであることを特徴とする請求項1～2いずれかに記載の多孔性成形体。

【請求項4】

平均粒径が100～2500μmで、実質的に球状であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の多孔性成形体。

【請求項5】

無機イオン吸着体が、下記式(2)及び/或いは下記式(3)であらわせる化合物であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の多孔性成形体。



(式中、nは1～4、mは0.5～6、xは0～3であり、Mは、Ti、Zr、Sn、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Cr、Co、Ga、Fe、Mn、Ni、V、Ge、NbまたはTaである。)

【請求項6】

有機高分子樹脂が、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)から選ばれた1種以上からなることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の多孔性成形体。

【請求項7】

無機イオン吸着体の担持量が30～95%であることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の多孔性成形体。

【請求項8】

多孔性成形体の比表面積が40～500m²/cm³であることを特徴とする請求項1～7いずれかに記載の多孔性成形体。

【請求項9】

有機高分子樹脂及び無機イオン吸着体からなる多孔性成形体の製造方法において、有機高分子樹脂と該有機高分子樹脂の溶媒と無機イオン吸着体と孔径制御剤を混合した後、成形し、貧溶媒中で該溶媒と孔径制御剤を除去して凝固させることを特徴とする多孔性成形体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】多孔性成形体、およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性成形体およびその製造方法に関する。特に、河川水、下水処理水、工場排水中に含まれる、リン、ホウ素、ヒ素、フッ素イオンを選択的に吸着除去する吸着体に適した多孔性成形体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、環境汚染、富栄養化の問題から、工業廃水、下水道処理水、環境水中のリン、ホウ素、ヒ素、フッ素イオン等の環境基準が強化され、それらを除去する技術が求められている。

リンは富栄養化の原因物質の一つであり、閉鎖水域で規制が強まっている。また、枯渇が危惧されている元素であり、排水中から回収し、再利用する技術が求められている。

ホウ素は、飲料水中に含まれると健康への影響が懸念されるようになっており、環境基準では1mg/リットル以下に規制されている。

ヒ素は、非鉄金属精錬工業の排水や、地熱発電所の熱排水、また特定地域の地下水等に含まれている。ヒ素の毒性については昔より知られており、その存在は排水基準で0.1mg/リットル、環境基準で0.01mg/リットル以下の低レベルに規制されている。

フッ素においても、金属精錬、ガラス、電子材料工業等からの排水には多く含まれる場合が多く、人体への影響が懸念されており、水質基準として水道水の場合には0.8mg/リットル以下、産業排水の場合には8mg/リットル以下としなければならない。

【0003】

さらに、文明の発達にともない、これらの有害物質の排出量は増加することが懸念され、これらを効率的に除去する技術が求められている。

これらの有害物質を除去する従来技術としては、Ti、Zr、Snの含水亜鉄酸塩を、適当な結合材を用いて、ポリウレタンやポリアクリル酸系樹脂からなる三次元網目構造体に付着したものが知られている（特許文献1参照）。この公知吸着材は、結合剤を用いて三次元網目構造体に含水亜鉄酸塩を付着したものであり、結合材が吸着基質である含水亜鉄酸塩の表面に存在する微細な孔を塞ぐため、吸着基質本来のイオン交換能が十分に発揮されず、吸着速度も遅くなるという欠点がある。また、大きな空隙を有するため、単位体積中の吸着基質の担持量が低いという問題点を有する。また、製造方法も複雑になる。

【0004】

また、含水酸化セリウム粉末を高分子材料に担持させた吸着剤が知られている（非特許文献1参照）。この吸着剤は、多孔質ではあるが、表面にはスキン層と呼ばれる薄い膜が存在するため、リンやホウ素等の吸着対象物の吸着体内部への拡散速度が遅くなるという欠点を有する。

また、特許文献2には、セルロースからなる多孔性成形体に、後から、含水酸化ジルコニウムからなる吸着基質を含浸法で担持させた吸着体が開示されている。後から含浸法で担持させるため、結合力が弱く、繰り返し使用する間に、吸着基質が流出するという欠点を有する。また、セルロースは、水中で膨潤しやすく、カラムに詰めて通液すると成形体は圧縮され圧損が大きくなる問題点がある。また、セルロースは耐微生物性に劣り、下水等の水処理には繰り返し使用するという耐久性の点で適合しにくいという問題がある。

【特許文献1】特開平9-187646号公報

【特許文献2】特開2002-38038号公報

【非特許文献1】産業と環境、1999年9月、p81-85

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、下水や排水中に含まれる低濃度のリン、ホウ素、フッ素、ヒ素等を、高速に

吸着除去でき、耐久性が高く繰り返し使用できる吸着剤に適した多孔性成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、有機高分子樹脂を適当な溶媒に溶解させ、さらに、該溶媒に可溶で該有機高分子樹脂に親和性のある孔径制御剤を溶解混合させたポリマー溶液に、吸着基質である無機イオン吸着体粉末を懸濁させ、貧溶媒を凝固浴として成形することにより、表面にスキン層がなく、表面開口性に優れる成形体が得られることを見いだし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】

すなわち、本発明は下記の通りである。

(1) 有機高分子樹脂及び無機イオン吸着体からなる、外表面に開口する連通孔を有する多孔性の成形体であって、

該成形体の外表面の開口率が10～90%であり、

連通孔を形成するフィブリルの内部に空隙を有し、

かつ、該空隙の少なくとも一部はフィブリルの表面で開孔しており、

該フィブリルの外表面及び内部の空隙表面に無機イオン吸着体が担持されている

ことを特徴とする多孔性成形体。

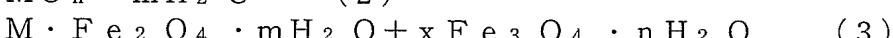
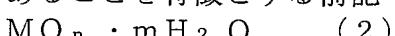
(2) 多孔性成形体を構成する連通孔が、成形体表面付近に最大孔径層を有することを特徴とする(1)記載の多孔性成形体。

(3) 空孔率が50～90%、成形体表面の開口径が0.01μm～50μmであることを特徴とする前記(1)～(2)いずれかに記載の多孔性成形体。

(4) 平均粒径が100～2500μmで、実質的に球状であることを特徴とする前記(1)～(3)いずれかに記載の多孔性成形体。

【0008】

(5) 無機イオン吸着体が、下記式(2)及び/又は下記式(3)であらわせる化合物であることを特徴とする前記(1)～(4)いずれかに記載の多孔性成形体。



(式中、nは1～4、mは0.5～6、xは0～3であり、Mは、Ti、Zr、Sn、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Cr、Co、Ga、Fe、Mn、Ni、V、Ge、NbまたはTaである。)

(6) 有機高分子樹脂が、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリスルホン(PS)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)から選ばれた1種以上からなることを特徴とする前記(1)～(5)いずれかに記載の多孔性成形体。

【0009】

(7) 無機イオン吸着体の担持量が30～95%であることを特徴とする前記(1)～(6)いずれかに記載の多孔性成形体。

(8) 多孔性成形体の比表面積が40～500m²/cm³であることを特徴とする前記(1)～(7)いずれかに記載の多孔性成形体。

(9) 無機イオン吸着体を有機高分子樹脂に担持した多孔性成形体の製造方法において、有機高分子樹脂と該有機高分子樹脂の溶媒と無機イオン吸着体と孔径制御剤を混合した後、成形し、貧溶媒中で該溶媒と孔径制御剤を除去して凝固させることを特徴とする多孔性成形体の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の多孔性成形体は、外表面の開口性が高いので、吸着対象物質の成形体内部への

拡散がはやく、処理速度が速い。

また、吸着基質とバインダポリマーを混練した後に成形するため、吸着基質はバインダポリマーに強固に担持され、繰り返し使用に際して流出するといったことがなく、耐久性が高い。

さらに、吸着基質が担持されているフィブリルも多孔性のため、フィブリル内部に埋没した吸着基質までも有効に吸着剤として機能することができる。よって、吸着容量が増えて、装置をコンパクトにできる。

したがって、低濃度のリンやホウ素、フッ素及びヒ素等を含む排水や下水を、好適に処理することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明について、特にその好ましい形態を中心に、具体的に説明する。

まず、本発明の成形体の構造について説明する。本発明の成形体は、連通孔を有し多孔質な構造を有する。さらに、外表面にはスキン層が無く、表面の開口性に優れる。さらに、連通孔を形成するフィブリル内部にも空隙を有し、その空隙の少なくとも一部はフィブリル表面で開孔している。

本発明の成形体の外表面開口率は、走査型電子顕微鏡で表面を観察した視野の面積中に占める全ての孔の開孔面積の和の割合をいう。本発明では10,000倍で成形体の表面を観察し実測した。

【0012】

好ましい表面開口率の範囲は、10～90%であり、特に15～80%が好ましい。10%未満では、リンやホウ素等の吸着対象物質の成形体内部への拡散速度が遅くなり、一方90%を越えると成形体の強度が不足し、力学的強度に優れた成形体の実現が困難である。

本発明の成形体の外表面開口径は、走査型電子顕微鏡で表面を観察して求める。孔が円形の場合はその直径、円形以外の場合は、同一面積を有する円の円相当直径を用いる。

好ましい表面開口径の範囲は、0.005μm～100μmであり、特に0.01μm～50μmが好ましい。0.005μm未満では、リンやホウ素等の吸着対象物質の成形体内部への拡散速度が遅くなりやすく、一方、100μmを越えると成形体の強度が不足しやすい。

【0013】

本発明の成形体は、連通孔を形成するフィブリル内部にも空隙を有し、かつ、その空隙の少なくとも一部はフィブリルの表面で開孔している。無機イオン吸着体は、このフィブリルの外表面およびフィブリル内部の空隙表面に担持されている。フィブリル自体も多孔質であるため、内部に埋め込まれた吸着基質である無機イオン吸着体も、リンやホウ素と言った吸着対象物質と接触することができ、有効に吸着剤として機能することができる。

本発明の多孔性成形体は、このように吸着基質が担持されている部分も多孔質であるため、吸着基質とバインダを練り込んでつくる従来の方法の欠点であった、吸着基質の微細な吸着サイトはバインダで塞がれるといったことが少なく、吸着基質を有効に利用することができる。

【0014】

ここで、フィブリルとは有機高分子樹脂からなり、成形体の外表面および内部に三次元的に連続した網目構造を形成する纖維状の構造体を意味する。

フィブリル内部の空隙およびフィブリル表面の開孔は、走査型電子顕微鏡で成形体の割断面を観察して判定する。図1は、成形体の割断面を5,000倍で観察した電子顕微鏡写真であり、図2は、同じく成形体の割断面を10,000倍で観察した電子顕微鏡写真である。フィブリルの断面には空隙があり、フィブリルの表面は開孔していることが観察される。さらに、無機イオン吸着体粉末は、フィブリルの外表面及び内部の空隙表面に担持されている様子が観察される。

フィブリルの太さは、0.01μm～50μmが好ましい。

フィブリル表面の開孔径は、0.001 μ m～5 mが好ましい。

【0015】

本発明の成形体の構造が発現するメカニズムを考察する。

一般に、ポリマーと溶媒の混合物を貧溶媒の中に浸漬して、溶媒交換によりポリマーのゲル化を行わせて多孔体を形成する方法を湿式相分離法という。これらの過程で良溶媒の比率が減少し、それにつれてミクロ相分離が生じ、ポリマーの小球が形成し、成長し、絡み合い、フィブリルが形成され、フィブリルの隙間が連通孔となる。

さらに、成形体構造の決定（凝固）は、貧溶媒の内部への拡散により、外表面から内部へと順次進行していく。この方法では、成形体の表面にはスキン層と呼ばれる緻密な層が形成されるのが一般的である。

【0016】

これに対し、本発明では、後述する孔径制御剤を添加することにより、相分離の過程で、ポリマーの絡み合いの間に孔径制御剤が分散し、介在することで、細孔同志が互いに連通し、フィブリル内部も多孔質となり、さらにフィブリル表面も開孔する。

さらに、成形体の外表面においても開孔し、スキン層のない成形体が得られるものと考えられる。

本発明の多孔性成形体は、連通孔が、成形体表面付近に最大孔径層を有することが好ましい。ここで、最大孔径層とは、成形体の表面から内部に至る連通孔の孔径分布中で最大の部分をいう。ボイドと呼ばれる円形或いはだ円形（指状）の大きな空隙がある場合には、ボイドが存在する層を最大孔径層という。

【0017】

表面付近とは、外表面から中心部へ向かって、成形体の割断径の25%まで内側を意味する。

最大孔径層が成形体表面付近にあることによって、吸着対象物質の内部への拡散を速める効果を有する。よって、リンやホウ素といった吸着対象物質を素早く成形体内部に取り込み、処理水中から除去することができる。

最大孔径及び最大孔径層の位置は、成形体の表面および割断面を走査型電子顕微鏡で観察して求める。

孔径は、孔が円形の場合はその直径、円形以外の場合は、同一面積を有する円の円相当直径を用いる。

【0018】

成形体の形態は、粒子状、糸状、シート状、中空糸状、円柱状、中空円柱状等の任意の形態をとることができる。

粒子状の成形体の成形方法は特に限定されないが、1流体ノズルまたは2流体ノズルから、ポリマー溶液を噴霧して凝固浴中で凝固する方法、または、回転ノズルを用いて遠心力で液滴化して凝固浴中で凝固する方法がとれる。糸状およびシート状成形体は、該当する形状の紡口、ダイスからポリマー溶液を押しだし、凝固浴中で凝固させる方法がとれる。また、中空糸状成形体は、環状オリフィスからなる紡口を用いることで同様に成形できる。円柱状および中空円柱状成形体は、紡口からポリマー原液を押し出す際、切断しながら凝固浴槽で凝固させても良いし、糸状に凝固させてから後に切断しても構わない。

【0019】

なかでも、成形体を水処理分野において吸着剤として使用する場合には、カラム等に充填して通水する際の圧力損失、接触面積の有効性の点、取り扱い易さの点から粒子状が好ましく、特に球状粒子（真球状のみならず、橢円球状であってもよい）が好ましい。

本発明の球状成形体の平均粒子径は、該粒子を球状とみなして、レーザー光による回折の散乱光強度の角度分布から求めた球相当径のモード径（際頻度粒子径）である。好ましい平均粒子径の範囲は、100～2500 μ mであり、特に200～2000 μ mが好ましい。平均粒径が100 μ mより小さければカラムやタンクなどへ充填した際に圧力損失が大きくなりやすく、また、平均粒径が2500 μ mより大きければ、カラムやタンクに充填したときの表面積が小さくなり、処理効率が低下しやすい。

【0020】

本発明の成形体の空孔率 P_r (%) とは、成形体の含水時の重量 W_1 (g) 、乾燥後の重量 W_0 (g) 、および成形体の比重を ρ とするとき、下式で表わされる値をいう。

$$P_r = (W_1 - W_0) / (W_1 - W_0 + W_0 / \rho) \times 100$$

含水時の重量は、十分に水に濡れた成形体を、乾いたら紙上に拡げ、余分な水分をとつてから含水時の重量を測定すればよい。乾燥は、水分をとぼすために、室温下で真空乾燥を行えばよい。成形体の比重は、比重瓶を用いて簡便に測定することができる。

好ましい空孔率 P_r (%) の範囲は、50%～90%であり、特に60～85%が好ましい。50%未満ではリンやホウ素等の吸着対象物質と吸着基質である無機イオン吸着体との接触頻度が不十分となりやすい。90%以上では、成形体の強度が不足しやすい。

【0021】

本発明の成形体の無機イオン吸着体の担持量は、成形体の乾燥時の重量 W_d (g) 、灰分の重量 W_a (g) 、とするとき下式で表わされる値をいう。

$$\text{担持量} (\%) = W_a / W_d \times 100$$

ここで、灰分は本発明の成形体を800°Cで2時間焼成したときの残分をいう。

好ましい担持量の範囲は、30～95%であり、さらに好ましくは、40～90%であり、特に65～90%が好ましい。30%未満だと、リンやホウ素等の吸着対象物質と吸着基質である無機イオン吸着体との接触頻度が不十分となりやすく、95%以上では、成形体の強度が不足しやすい。

【0022】

本発明の方法によると、従来技術の添着法とは異なり、吸着基質と有機高分子樹脂を練り込んで成形するため、担持量を多く保ちかつ強度の強い成形体を得ることができる。

本発明の成形体の比表面積は、次式で定義される。

$$\text{比表面積} (m^2 / cm^3) = S_{BET} \times \text{かさ比重} (g / cm^3)$$

ここで、 S_{BET} は、成形体の単位重量あたりの比表面積 (m^2 / g) である。

比表面積の測定方法は、成形体を室温で真空乾燥したあと、BET法を用いて測定する。

かさ比重の測定方法は、粒子状、円柱状、中空円柱状等の形状が短いものは、湿潤状態の成形体を、メスシリンダー等を用いてみかけの体積を測定する。その後、室温で真空乾燥して重量を求める。

糸状、中空糸状、シート状の形状が長いものについては、湿潤時の断面積と長さを測定して、両者の積から体積を算出する。その後、室温で真空乾燥して重量を求める。

【0023】

好ましい比表面積の範囲は、 $40 m^2 / cm^3 \sim 500 m^2 / cm^3$ である。 $40 m^2 / cm^3$ 以下だと、吸着基質の担持量および吸着性能が不十分となりやすい $500 m^2 / cm^3$ 以上だと、成形体の強度が不足しやすい。一般的に、吸着基質である無機イオン吸着体の吸着性能（吸着容量）は、比表面積に比例する場合が多い。

単位体積あたりの表面積が小さいと、カラムやタンクに充填したときの吸着容量、吸着性能が小さく、高速処理を達成しにくい。

本発明の成形体は、多孔質でありフィブリルが複雑に絡み合った三次元網目構造をとる。さらに、フィブリル自体も空隙を有するため、表面積が大きいという特徴を有する。これに、更に大きい比表面積をもつ吸着基質（無機イオン吸着体）を担持させてるので、単位体積あたりの表面積も大きくなるのが特徴である。

【0024】

次に本発明の多孔性成形体の製造方法について説明する。

本発明の多孔性成形体の製造方法は、有機高分子樹脂とその溶媒と無機イオン吸着体と孔径制御剤を混合した後、成形し、貯蔵中に該溶媒と孔径制御剤を除去して凝固させることを特徴とする。

【0025】

本発明で用いる有機高分子樹脂は、特に限定されないが、湿式相分離による多孔化手法

が可能なものが好ましい。たとえば、ポリスルホン系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン系ポリマー、ポリ塩化ビニリデン系ポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、ポリメタクリル酸メチル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリイミド系ポリマー、セルロース系ポリマー、エチレンビニルアルコール共重合体系ポリマー等、多種類があげられる。特に、耐久性と製造のし易さから、エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリスルホン (PS)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) が好ましく、さらに親水性と耐薬品性を兼ね備えている点で、エチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) が好ましい。

【0026】

また、本発明に用いる溶剤は有機高分子樹脂及び孔径制御剤を共に溶解するものであればいずれでもよい。例えば、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N-メチル-2ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAC)、ジメチルホルムアミド (DMF) 等である。これらの溶媒は1種または混合溶剤としてもよい。

有機高分子樹脂と溶剤の高分子含有率に特に限定はないが、好ましくは5～40重量%であり、さらに好ましくは、10～30重量%である。5重量%未満では、強度のある成形体が得られにくい。40重量%以上では、空孔率の高い多孔性成形体が得られにくい。

【0027】

一方、本発明に用いる孔径制御剤は有機高分子樹脂と相溶性のあるものであれば特に限定されない。例えば、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ニトロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルカルボネイト、ジメチルスルホン、ジエチルホスフェート、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、酢酸ビニル、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン等があげられる。

【0028】

特に、本発明の成形体のように、連通孔を形成するフィブリル内部にも空隙を有する構造を発現するには、孔径制御剤としてポリビニルピロリドンを用いるのが好ましい。

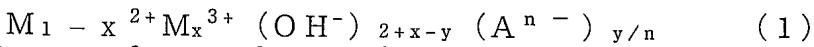
孔径制御剤の量は、孔径制御剤の種類、分子量に左右されるが、ポリマー原液 (有機高分子樹脂とその溶媒と孔径制御剤の溶解物) に対して1～40重量%が好ましく、より好ましくは、5～30%である。1重量%未満では、成形体の表面を開口させるのに効果が必ずしも十分でなく、40重量%を越えると相対的にポリマー濃度が薄くなり、強度が十分でない場合がある。

【0029】

本発明で用いられる無機イオン吸着体とは、イオン吸着現象を示す無機物質をいう。例えば、天然物ではゼオライトやモンモリロナイト、各種の鉱物性物質があり、合成物系では金属酸化物、不溶性の含水酸化物などがある。前者はアルミノケイ酸塩で单一層格子をもつカオリン鉱物、2層格子構造の白雲母、海緑石、鹿沼土、パイロフィライト、タルク、3次元骨組み構造の長石、ゼオライトなどで代表される。後者は、複合金属水酸化物、金属酸化物、金属の含水酸化物、多価金属の酸性塩、不溶性のヘテロポリ酸塩、不溶性ヘキサシアノ鉄酸塩などが主要なものである。

【0030】

複合金属水酸化物としては、下記式(1)のハイドロタルサイト系化合物があげられる。

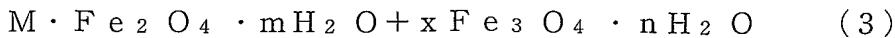
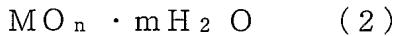


[式中、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 及び Cu^{2+} からなる群から選ばれる少なくとも1種の二価の金属イオンを示し、 M^{3+} は Al^{3+} 及び Fe^{3+} からなる群から選ばれる少なくとも1種の三価の金属イオンを示し、 A^{n-} は n 値のアニオンを示し、 $0 < 1 \leq x \leq 0.5$ であり、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ であり、 n は1または2である。]

金属酸化物としては、活性アルミナ、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等の酸化鉄、シリカゲル等があげられる。

【0031】

金属の含水酸化物とは、式(2)または、式(3)で表せる。また、(2)式、(3)式のいかなる組み合わせの混合物でもよい。



式中、nは1~4、mは0.5~6、xは0~3の数で表されるものである。

(2)式は、水和酸化物の一般式であり、式(3)は含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物である。式中Mは、Ti、Zr、Sn、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Cr、Co、Ga、Fe、Mn、Ni、V、Ge、Nb、またはTaである。特に、吸着能力と、酸やアルカリに対する耐溶解性の点で、Ti、Zr、Sn、Ceが好ましい。

さらには、経済性を加味すると(3)式の含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物が好ましい。さらに好ましくは、(3)式の含水亜鉄酸塩の金属MがZrであることが好ましい。

【0032】

式(2)で表される水和酸化物の具体例としては、下記のものがあげられる。
チタンの水和酸化物としては一般式



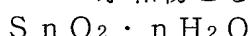
(式中、nは0.5~2.0の数である。)で表されるもの。

ジルコニウムの水和酸化物としては一般式



(式中、nは0.5~2.0の数である。)で表されるもの。

スズの水和物としては、一般式



(式中、nは0.5~2.0の数である。)で表されるもの。

セリウムの水和酸化物としては、一般式

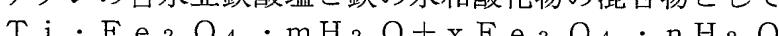


(式中、nは0.5~2.0の数である。)で表されるもの。

【0033】

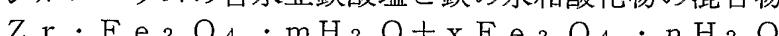
式(3)で表される含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物の具体例としては、下記のものがあげられる。

チタンの含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物としては、一般式



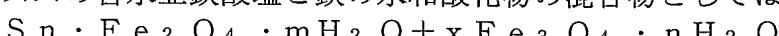
(式中、nは1~4、mは0.5~6、xは0~3の数である)で表されるもの。

ジルコニウムの含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物としては、一般式



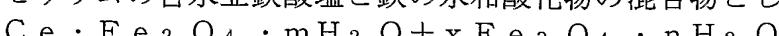
(式中、nは1~4、mは0.5~6、xは0~3の数である)で表されるもの。

スズの含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物としては、一般式



(式中、nは1~4、mは0.5~6、xは0~3の数である)で表されるもの。

セリウムの含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物としては、一般式



(式中、nは1~4、mは0.5~6、xは0~3の数である)で表されるもの。

【0034】

(2)式で表される水和酸化物の製造方法は特に限定されないが、例えば、つぎのような方法により製造される。該金属塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の塩類水溶液中にアルカリ溶液を添加して得られた沈殿物をろ過、洗浄した後乾燥する。

乾燥は風乾するかもしくは約150℃以下、好ましくは約90℃以下で約1~20時間程度乾燥する。

【0035】

(3)式で表される水和酸化物は、含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物の混合物である。該

化合物の製造方法は特に限定されないが、たとえばつぎのような方法により製造されるものである。該金属塩を溶解して調製した金属イオンを含有する溶液に、この溶液中に含まれる金属イオンに対して、約0.2～1.1倍モルに相当する第1鉄塩を加えた後、アルカリを加え、液のpHを約6以上、好ましくは約7～12に保持する。この後、必要ならば溶液の温度を約30～100℃にした後、たとえば空気、酸素ガスまたはオゾンなどの酸化性ガスを吹き込むか、あるいは過酸化水素水などの酸化剤を加え、含水亜鉄酸塩の沈澱を生成させる。生じた沈澱を濾別し、水洗した後乾燥する。乾燥は風乾するかもしくは約150℃以下、好ましくは約90℃以下で約1～20時間程度乾燥する。乾燥後の含水率は、約6～30重量%の範囲内に入ることが好ましい。ここで鉄の水和酸化物とは、たとえば FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などの鉄の酸化物の水和物（一水塩、二水塩、三水塩、四水塩など）をいう。含水亜鉄酸塩と鉄の水和酸化物との割合は、含水亜鉄酸塩含量が24～100重量%、好ましくは50～99重量%となる量である。

【0036】

前述の製造法において用いられるチタン、ジルコニウム、スズあるいはセリウムの金属塩としては、たとえば四塩化チタン($TiCl_4$)、硫酸チタン($Ti(SO_4)_2$)、硫酸チタニル($TiO(SO_4)$)、オキシ塩化ジルコニウム($ZrOCl_2$)、四塩化ジルコニウム($ZrCl_4$)、硝酸ジルコニウム($Zr(NO_3)_4$)、硫酸ジルコニウム($Zr(SO_4)_2$)、酢酸ジルコニウム($Zr(CH_3COO)_4$)、四塩化スズ($SnCl_4$)、硝酸スズ($Sn(NO_3)_4$)、硫酸スズ($Sn(SO_4)_2$)、四塩化セリウム($CeCl_4$)、硝酸セリウム($Ce(NO_3)_4$)、硫酸セリウム($Ce(SO_4)_2$)などがあげられる。（これらは例えれば $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ などのように含水塩であってもよい。）これらの金属塩は通常、1リットル中に約0.05～2.0モルの溶液状で用いられる。

第一鉄塩としては、たとえば硫酸第一鉄($FeSO_4$)、硝酸第一鉄($Fe(NO_3)_2$)、塩化第一鉄($FeCl_2$)などがあげられる。（これらも $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ などの含水塩であってもよい。）

これらの第一鉄塩は通常、固体で加えられるが、溶液状で加えてもよい。アルカリとしては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア、炭酸ナトリウムなどがあげられる。これらは、好ましくは約5～20重量%の水溶液で用いられる。酸化性ガスを吹き込む場合、その時間は、酸化性ガスの種類などによって異なるが、通常約1～3時間程度である。酸化剤としては、たとえば過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウムなどが用いられる。

【0037】

本発明の無機イオン吸着体が吸着の対象とするイオンは、陰イオン、陽イオンと特に限定されない。例えば、陰イオンでは、リン（リン酸イオン）、フッ素、ヒ素、ホウ素、ヨウ素、塩素、硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、および酢酸等の各種有機酸があげられる。また、陽イオンでは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、カドミウム、鉛、クロム、コバルト、ストロンチウム、およびセシウム等があげられる。特に、無機イオン吸着体は、ある特定のイオンに対して特異的な選択性を示す特徴を有することから、下水や産業排水のように雑多なイオンが共存する中で、リン、ホウ素、フッ素、ヒ素等を、選択的に吸着除去するのに適している。

【0038】

本発明の方法の貧溶媒としては、例えば、水や、メタノール、エタノール等のアルコール類、エーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類などのポリマーを溶解しない液体が用いられるが、水を用いることが好ましい。また、貧溶媒中に有機高分子樹脂を溶解する溶剤を若干添加することにより凝固速度をコントロールすることも可能である。

貧溶媒の温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは-30℃～90℃、より好ましくは0℃～90℃、さらに好ましくは0℃～80℃である。貧溶媒の温度が90℃を越えたり、又は-30℃未満であると、貧溶媒中の成形体の状態が安定しにくい。

【0039】

次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

実施例において成形体の種々の物性を、以下の方法で測定した。

・ 走査型電子顕微鏡による成形体の観察

走査型電子顕微鏡（SEM）による成形体の観察は、日立製作所製のS-800型走査型電子顕微鏡で行った。

・ 成形体の割断

成形体を室温で真空乾燥し、乾燥した成形体をイソプロピルアルコール（IPA）に加えて、成形体中にIPAを含浸させた。次いで、IPAと共に成形体を直径5mmのゼラチンカプセルに封入し、液体窒素中で凍結した。凍結した成形体をカプセルごと彫刻刀で割断した。割断されている成形体を選別して顕微鏡試料とした。

・ 表面の開口率

走査型電子顕微鏡を用いて撮影した成形体の表面の画像を、画像解析ソフト（三谷商事（株）製ウインルーフ（商品名））を用いて求めた。

【0040】

さらに詳しく説明すると、得られたSEM像を濃淡画像として認識し、色が濃い部分を開口部、色が薄い部分をフィブリルとして、しきい値を手動で調整し、開口部分とフィブリル部分に分割して、その面積比を求めた。

・ 表面の開口径

走査型電子顕微鏡を用いて撮影した成形体の表面の画像から実測して求める。孔が円形の場合はその直径、円形以外の場合は、同一面積を有する円の円相当直径を用いる。

・ 粒径

成形体の粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（HORIBA社製のLA-910（商品名））で測定した。但し、粒径が $1,000\mu\text{m}$ 以上の場合には、SEM像を用いて、成形体の最長直径と最短直径を測定し、その平均値を粒径とした。

・ 空孔率

十分に水に濡れた成形体を乾いたろ紙上に拡げ、余分な水分をとった後に重量を測定し、成形体の含水時の重量（W1）とした。次に、成形体を室温下で真空乾燥に24時間付して乾燥した成形体を得た。乾燥した成形体の重量を測定し、成形体の乾燥時の重量（W0）とした。

【0041】

次に、比重瓶（ゲーリュサック型、容量10ml）を用意し、この比重瓶に純水（25°C）を満たしたときの重量を測定し、満水時の重量（Ww）とした。次に、この比重瓶に、純水に湿潤した状態の成形体を入れ、さらに標線まで純水を満たして重量を測定し、（Wwm）とした。次に、この成形体を比重瓶から取り出し、室温下で24時間、真空乾燥に付して、乾燥した成形体を得た。乾燥した成形体の重量を測定して（M）とした。下記の計算式に従って、成形体の比重（ρ）、および、空孔率（Pr）を求めた。

$$\rho = M / (Ww + M - Wwm)$$

$$Pr = (W1 - W0) / (W1 - W0 + W0 / \rho) \times 100$$

式中、Prは空孔率（%）であり、W1は成形体の含水時の重量（g）、W0は成形体の乾燥後の重量（g）、および、ρは成形体の比重（g/cm³）、Mは成形体の乾燥後の重量（g）、Wwは比重瓶の満水時の重量（g）、Wwmは比重瓶に含水した成形体と純水を入れたときの重量（g）である。

・ 担持量

成形体を室温下で真空乾燥に24時間付して乾燥した成形体を得た。乾燥した成形体の重量を測定し、成形体の乾燥時の重量Wd（g）とした。次に、乾燥した成形体を、電気炉を用いて800°Cで2時間焼成して灰分の重量を測定し、灰分の重量Wa（g）とした。下記式より、担持量を求めた。

$$\text{担持量（%）} = Wa / Wd \times 100$$

式中、Waは、成形体の灰分の重量（g）であり、Wdは成形体の乾燥時の重量（g）である。

・ 比表面積（m² / cm³）

成形体を室温で真空乾燥した後、ベックマン・コールター（株）社製コールターSA3100（商品名）を用い、BET法で多孔性成形体の比表面積 S_{BET} （ m^2/g ）を求めた。

【0042】

つぎに、湿潤状態の成形体を、メスシリンドー等を用いてみかけの体積 V （ cm^3 ）を測定した。その後、室温で真空乾燥して重量 W （g）を求める。

本発明の成形体の比表面積は、次式から求めた。

$$\text{比表面積} (m^2/cm^3) = S_{BET} \times \text{かさ比重} (g/cm^3)$$

$$\text{かさ比重} (g/cm^3) = W/V$$

式中、 S_{BET} は成形体の比表面積（ m^2/g ）であり、 W は成形体の乾燥重量（g）、 V はそのみかけの体積（ cm^3 ）である。

(9) リン濃度測定

HACH社製りん酸測定装置フォスファックス・コンパクト（商品名）を用いて、リン濃度を測定した。

【実施例】

【0043】

まず、無機イオン吸着体粉末の製造例を示す。

(製造例1) ジルコニウム含水亜鉄酸塩粉末の製造

硫酸ジルコニウムの0.15モル水溶液を1リットル調製する。この溶液中にはジルコニウムとして13.7gの金属イオンが含まれている。この水溶液中へ硫酸第一鉄結晶（ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ）84.0gを添加し、攪拌しながら溶解する。この量は鉄イオンとして0.3モルに相当する。つぎにこの水溶液に15重量%の水酸化ナトリウム溶液を攪拌しながら液のpHが10になるまで滴下すると青緑色の沈澱が生じる。つぎに、この水溶液を60℃に加温しながら10リットル/時の流量で空気を吹き込む。空気吹き込みを続けると水溶液のpHが低下するので、この場合は、15重量%の水酸化ナトリウム溶液を滴下してpHを9.5～10に保持する。pHの低下が認められなくなるまで空気の吹き込みを続けると黒色のジルコニウムの含水亜鉄酸塩沈澱が生成する。つぎに、この黒色沈澱物を吸引濾別し、脱イオン水で濾液が中性となるまで洗浄した後、70℃以下で乾燥する。これをボールミルで7時間粉碎し、平均粒径2.5μmのジルコニウムの含水亜鉄酸塩粉末を得た。

【0044】

(製造例2) 含水酸化セリウム粉末の製造

硫酸セリウム0.2モルおよび硫酸アンモニウム0.5モルを蒸留水2リットルに攪拌しながら溶解する。次いで、アンモニア水を添加して溶液のpHを9に調製して沈殿物を得た。一晩熟成後、ろ過して、脱イオン水で濾液が中性となるまで洗浄した後、60℃で乾燥した。これをボールミルで7時間粉碎し、平均粒径2.0μmの含水酸化セリウム粉末を得た。

【0045】

[実施例1]

エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH、日本合成化学工業（株）、ソアノールE3803（商品名））80g、ポリビニルピロリドン（PVP、BASFジャパン（株））、Luvitec K30 Powder（商品名））10g、ジメチルスルホキシド（DMSO、関東化学（株））80gを、セパラフラスコ中にて、60℃に加温して溶解し、均一なポリマー溶液を得た。

このポリマー溶液100gに対し、製造例1で作った無機イオン吸着体粉末92gを加え、よく混合してスラリーを得た。

得られた複合高分子スラリーを40℃に加温し、側面に直径5mmの小孔を開けた円筒状回転容器の内部に供給し、この容器を回転させ、遠心力により小孔から液滴を形成し、60℃の水からなる凝固浴槽中に吐出させ、複合高分子スラリーを凝固させた。さらに、洗浄、分級を行い、平均粒径623μmの球状成形体を得た。

物性を表1に示す。

【0046】

更に得られた成形体の表面および割断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。結果を図3～6に示す。

図3および図6より、得られた成形体には、表面付近の同心円状に最大孔径層（ボイド層）が観察された。

また、図5からフィブリル内部の空隙、およびフィブリル表面の開孔が確認され、さらに、そのフィブリル外表面およびフィブリル内部の空隙表面には無機イオン吸着体粉末が担持されている様子が観察された。

【0047】

〔実施例2〕

エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH、日本合成化学工業（株）、ソアノールE3803）80g、ポリビニルピロリドン（PVP、BASFジャパン（株）、Luvitec K30 Powder）10g、ジメチルアセトアミド（DMAc、関東化学（株））80gを、セパラフラスコ中にて、60℃に加温して溶解し、均一なポリマー溶液を得た。

【0048】

このポリマー溶液100gに対し、製造例2で作った無機イオン吸着体粉末の含水酸化セリウム粉末125gを加え、よく混合してスラリーを得た。

得られた複合高分子スラリーを40℃に加温し、側面に直径5mmの小孔を開けた円筒状回転容器の内部に供給し、この容器を回転させ、遠心力により小孔から液滴を形成し、60℃の水からなる凝固浴槽中に吐出させ、複合高分子スラリーを凝固させた。さらに、洗浄、分級を行い、平均粒径531μmの球状成形体を得た。物性を表1に示す。

更に得られた成形体の表面および割断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。結果を図7～10に示す。

【0049】

図7および図10より、得られた成形体には、表面付近に最大孔径層（ボイド層）が観察された。

また、図9からフィブリル内部の空隙、およびフィブリル表面の開孔が確認され、さらに、そのフィブリル外表面およびフィブリル内部の空隙表面には無機イオン吸着体粉末が担持されている様子が観察された。

（試験例1） リン吸着試験

リン酸三ナトリウム（Na₃PO₄・12H₂O）を蒸留水に溶解し、リン濃度9mg-P/リットルの液を作り、硫酸でpHを7に調整した液をモデル液、すなわち吸着原液とした。

【0050】

実施例で調製した成形体8mlを、カラム（内径10mm）に充填して、さきの吸着原液を240ml/hr（SV30）の速度で通水した。カラムからの流出液（処理液）を30分毎にサンプリングして、該処理水中のリン酸イオン濃度（リン濃度）を測定して、0.5mg-P/リットル（ppm）超過時までの通水量（吸着量）を求めた。結果を表1に示す。

上記の吸着操作後、7wt%の水酸化ナトリウム水溶液に2時間浸漬し、吸着したリン酸を脱着させた後、蒸留水で洗浄した。次に、0.1wt%の硫酸水溶液に5時間浸漬して再生を行った。次に再び蒸留水で洗浄した。

以上の吸着、脱着および再生操作を50回繰り返し、1回目と50回目の吸着量とその変化率を調べた。

【0051】

なお、吸着量変化率は下式であらわす。

$$\text{吸着量変化率} = (50\text{回目の吸着量}) / (1\text{回目の吸着量}) \times 100$$

結果を表1に示す。吸着容量は1回目と50回目ではほとんど同じであり、本吸着剤の

耐久性の高さが確認された。

【0052】

[比較例1]

実施例1において、孔径制御剤であるポリビニルピロリドンを使用しないこと以外は全て同じ方法で成形体を得た。

物性を表1に示す。この成形体にはスキン層があり、表面の開口率は2%であり、表面の開口径0.01~0.5μmと表面開口性に乏しいものであった。また、この成形体には、フィブリル内部の空隙およびフィブリル表面の開孔は観察されなかった。

試験例1と同様にしてリンの吸着試験を行った。結果を表1に示す。SV30でのリンの吸着量は低い値であった。

【0053】

[比較例2]

特許文献2（特開2002-38038号公報）の実施例3に記載の方法と同様にして、含浸法で調製した含水酸化ジルコニウム含有セルロース纖維を得た。

試験例1と同様の吸着原液、脱着液、再生液を用いてビーカー中で吸着、脱着、再生操作を50回繰り返して、吸着量変化率を求めたところ、50%と低く、含浸法で調製したものは耐久性が低いことがわかった。

【0054】

【表1】

物性	実施例1	実施例2	比較例1
平均粒径 (μm)	623	531	600
空孔率 (%)	79	79	76
表面開口径 (μm)	0.1~1.0	0.1~2.0	0.01~0.5
担持量 (%)	81	89	81
表面の開口率 (%)	54	30	2
比表面積 (m ² /cm ³)	62	84	67
スキン層の有無	無し	無し	有り
フィブリル内部の空隙	有り	有り	無し
フィブリル表面の開孔	有り	有り	無し
1回目吸着量 (mg-P/リットル)	900	1000	300
50回目吸着量 (mg-P/リットル)	880	950	285
吸着量変化率 (%)	98	95	95

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明の成形体は、スキン層が無く、表面の開口性に優れるため、成形体内部への対象物質の拡散が速い。よって、液体および気体の処理に用いる吸着剤およびろ過剤、各種のクロマトグラフィ用担体、触媒等に好適である。

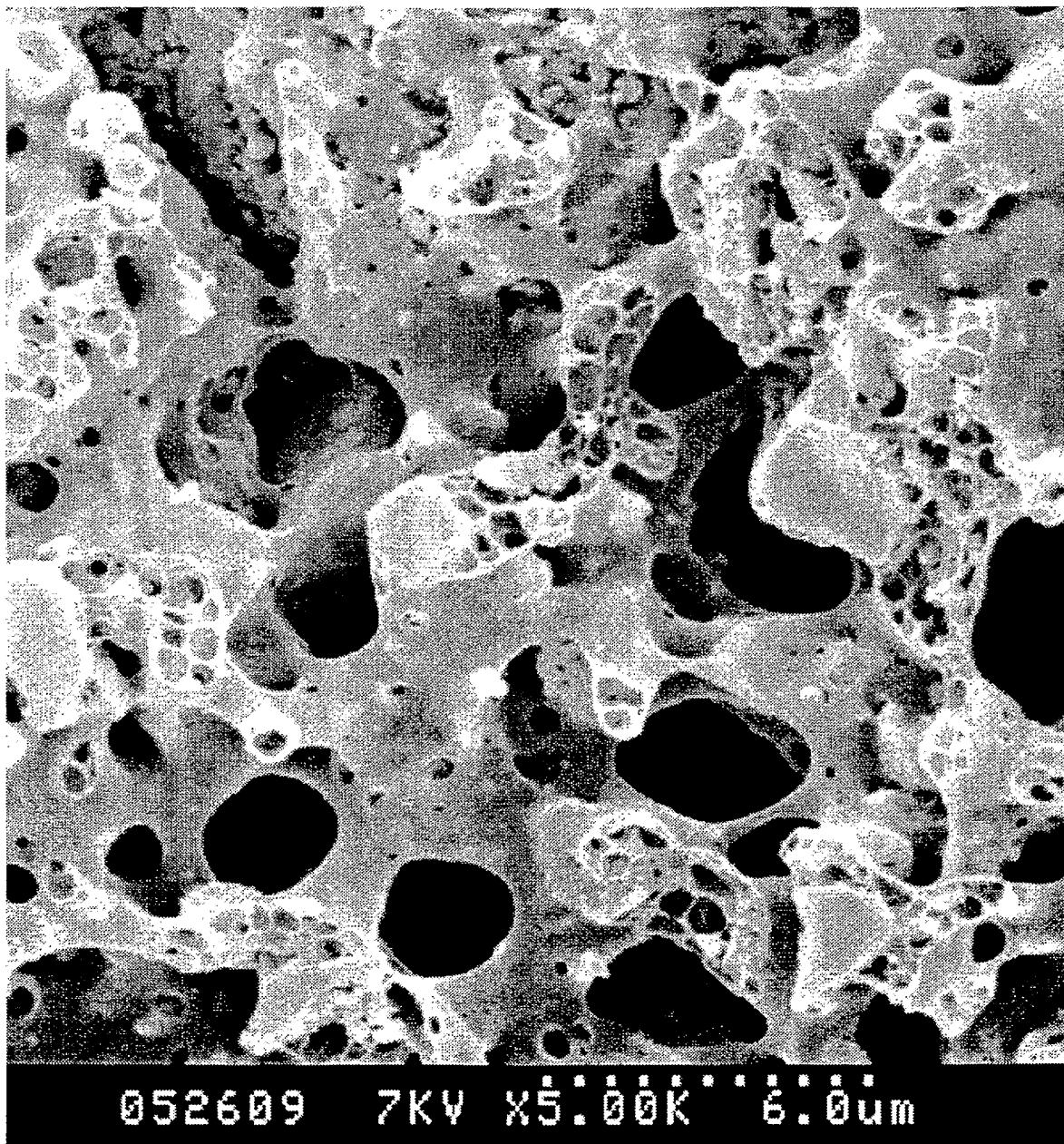
【図面の簡単な説明】

【0056】

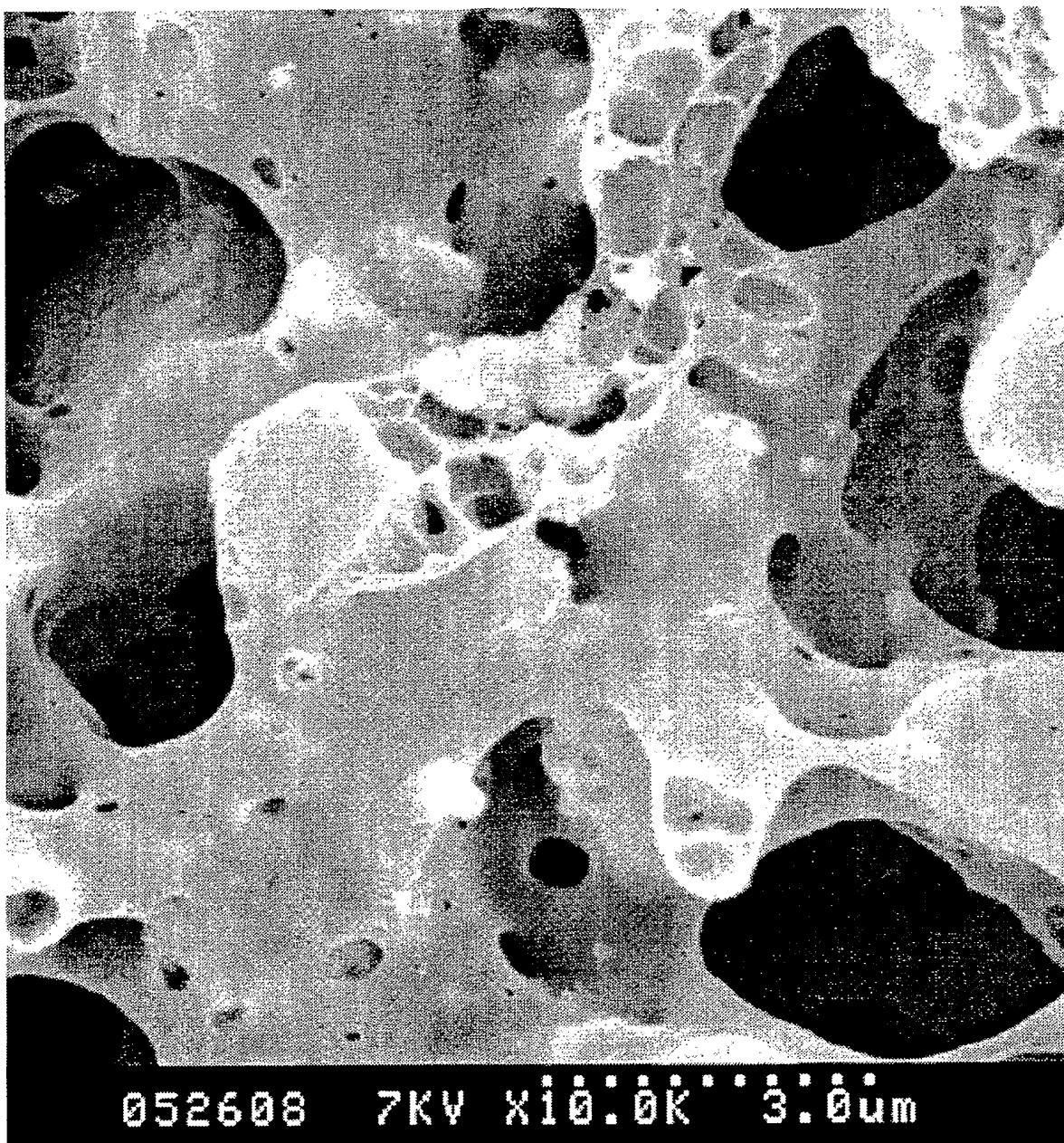
- 【図1】実施例2の成形体の割断面を示す電子顕微鏡写真（倍率5,000倍）。
- 【図2】実施例2の成形体の割断面を示す電子顕微鏡写真（倍率10,000倍）。
- 【図3】実施例1の成形体の割断面を示す電子顕微鏡写真（倍率150倍）。
- 【図4】実施例1の成形体の表面を示す電子顕微鏡写真（倍率10,000倍）。
- 【図5】実施例1の成形体の割断面を示す電子顕微鏡写真（倍率10,000倍）。
- 【図6】実施例1の成形体の割断面表面付近を示す電子顕微鏡写真（倍率1,000倍）。
- 【図7】実施例2の成形体の割断面を示す電子顕微鏡写真（倍率130倍）。
- 【図8】実施例2の成形体の表面を示す電子顕微鏡写真（倍率10,000倍）。
- 【図9】実施例2の成形体の割断面を示す電子顕微鏡写真（倍率10,000倍）。
- 【図10】実施例2の成形体の割断面表面付近を示す電子顕微鏡写真（倍率1,000倍）。

【書類名】 図面

【図1】

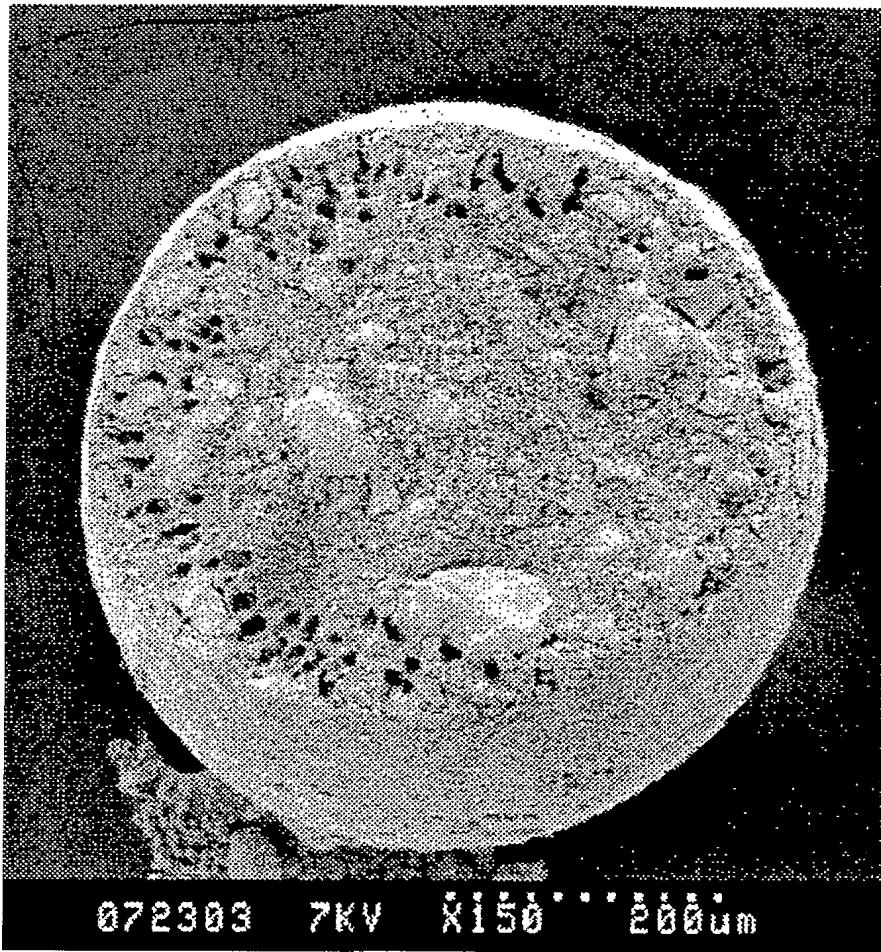


【図 2】

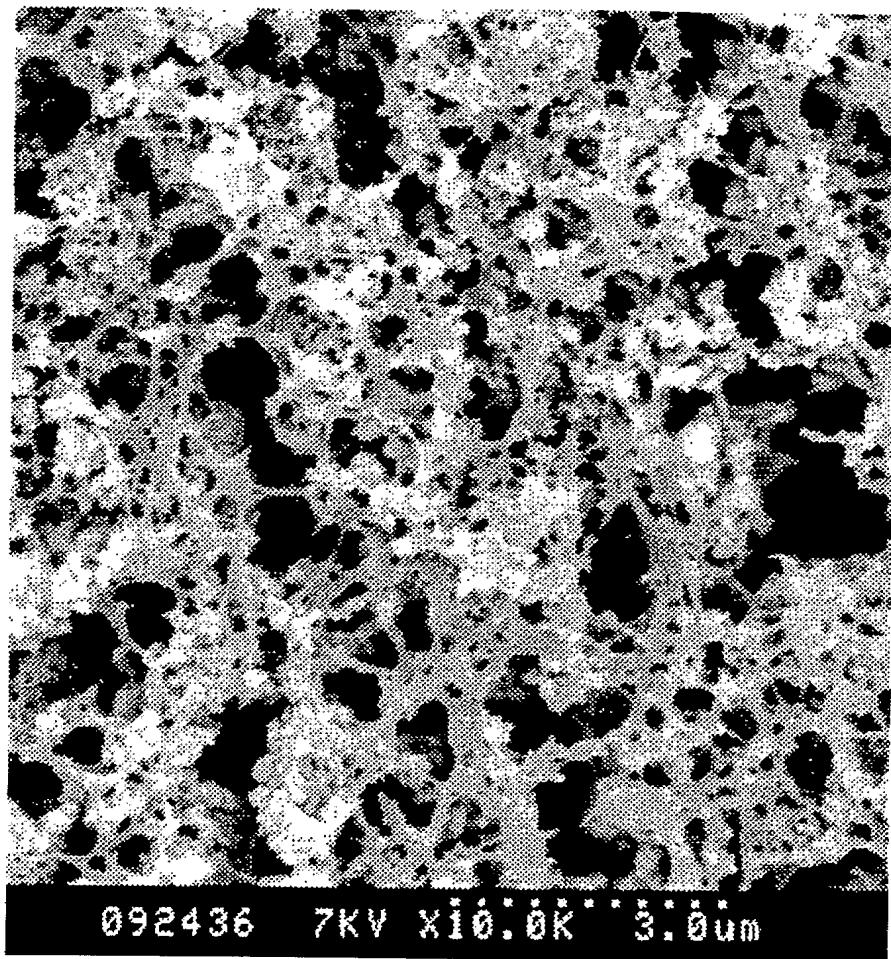


052608 7KV x10.0K 3.0um

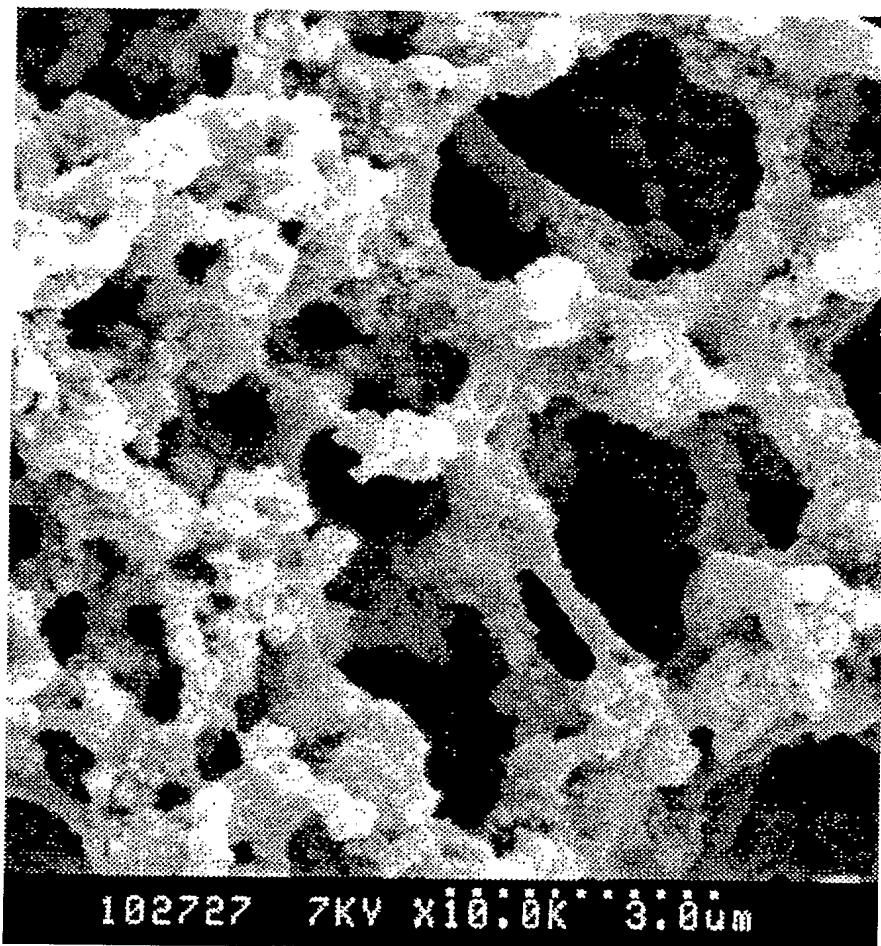
【図3】



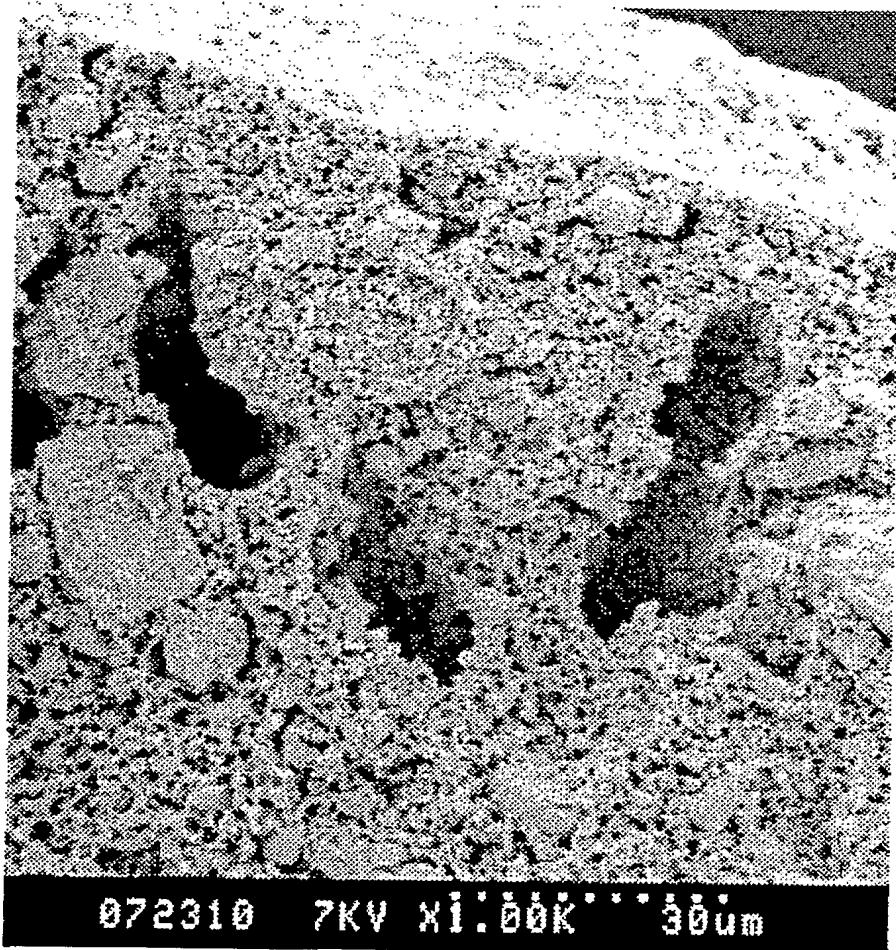
【図4】



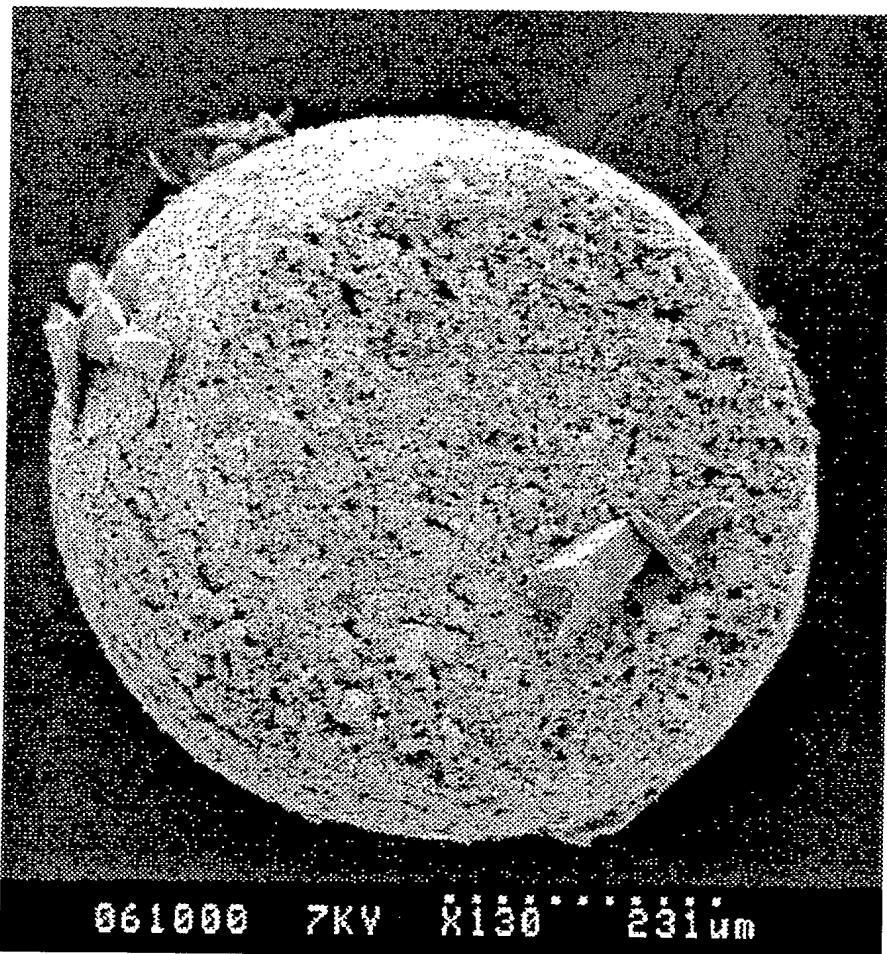
【図5】



【図6】

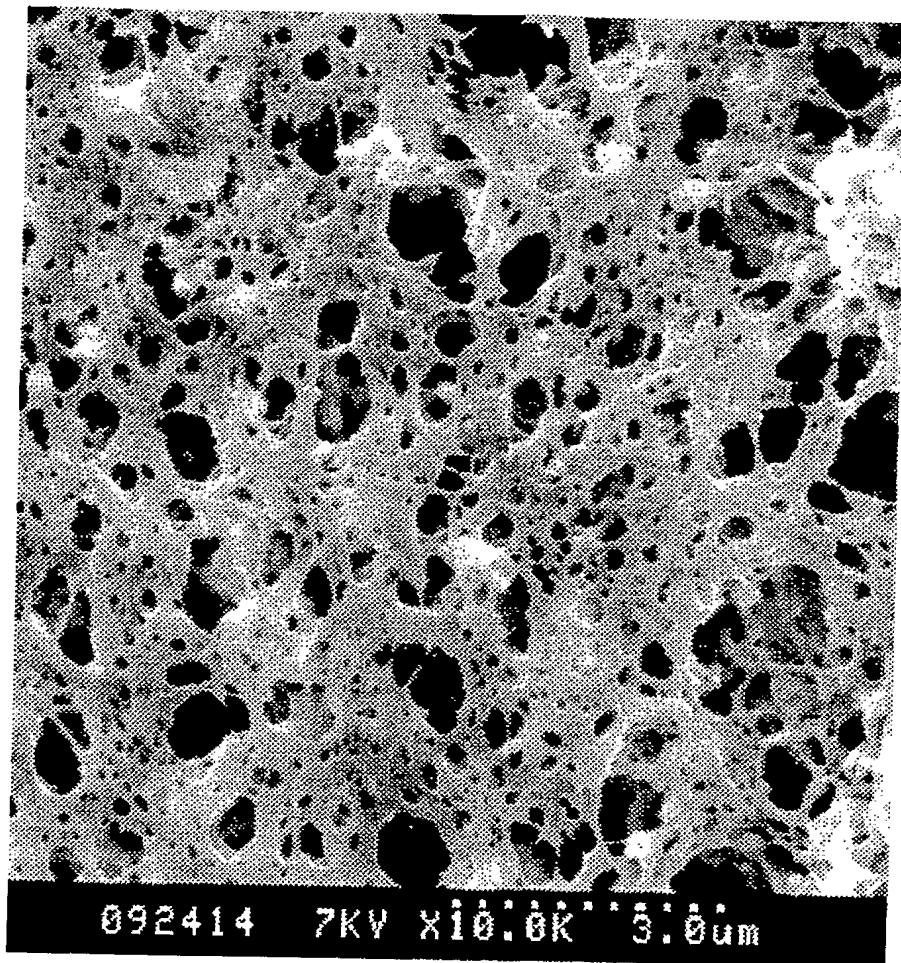


【図7】

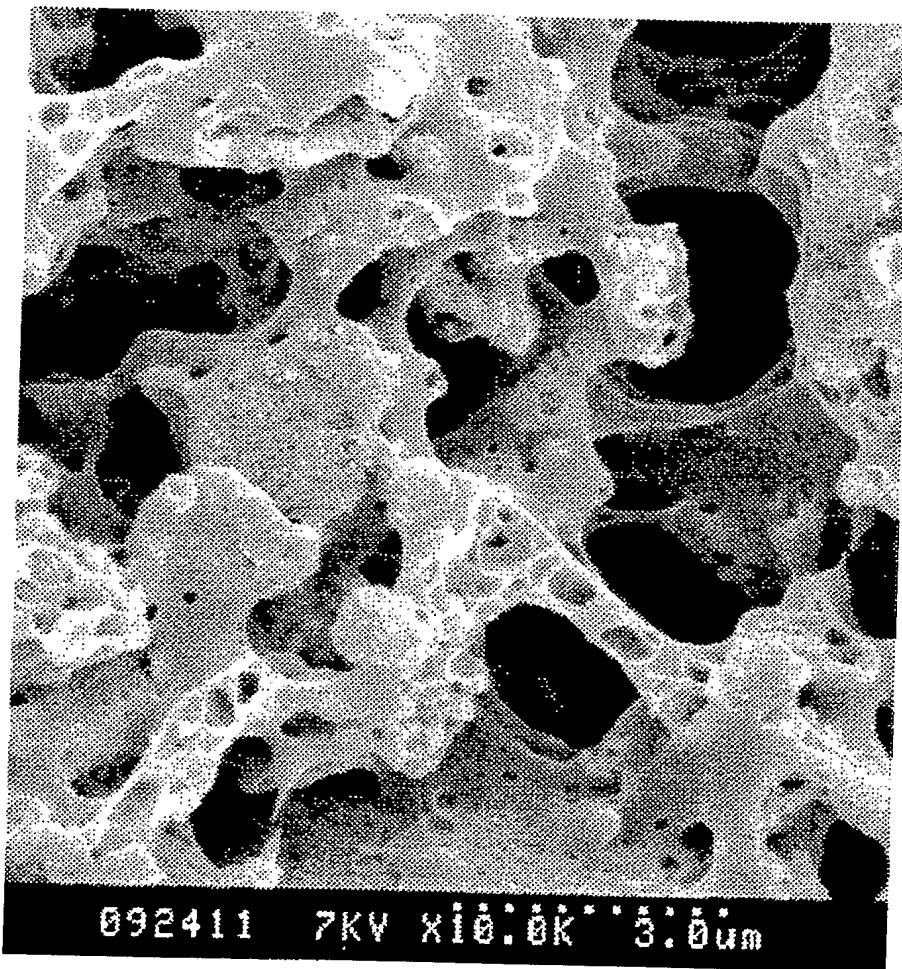


061000 7KV X1500 CsIum

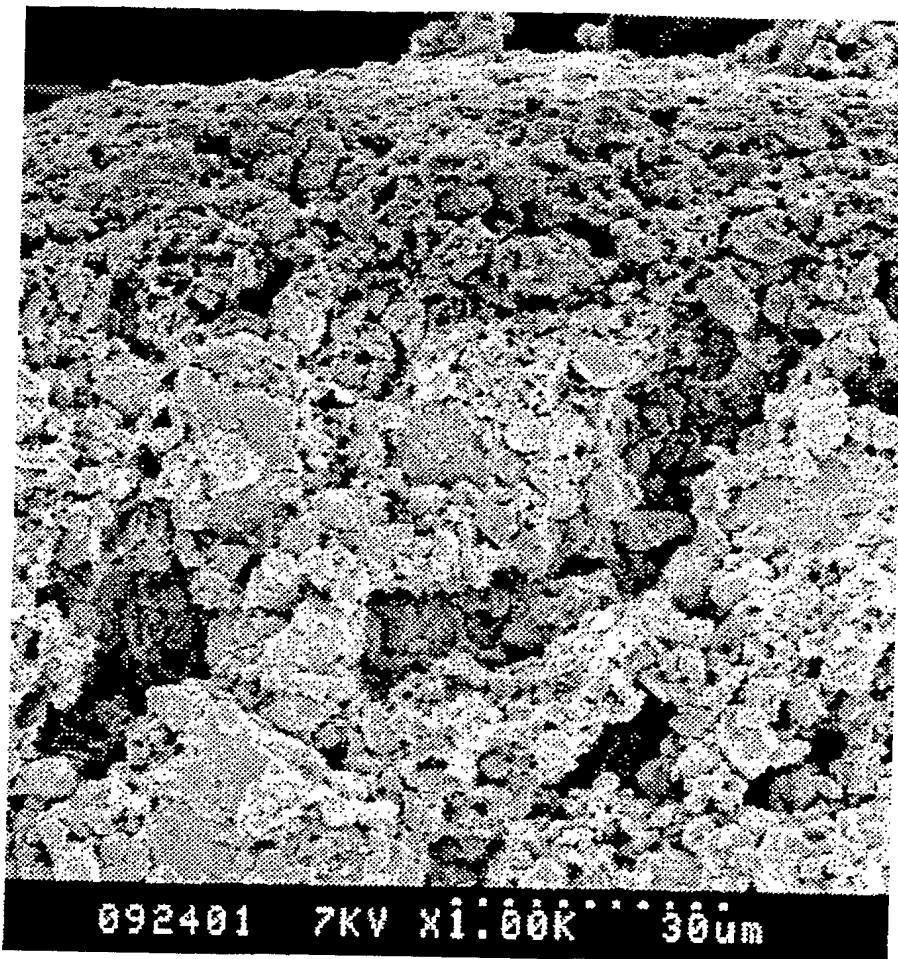
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 下水や排水中に含まれる低濃度のリン、ホウ素、フッ素、ヒ素等を、高速に吸着除去でき、耐久性が高く繰り返し使用できる吸着剤に適した多孔性成形体の提供。

【解決手段】 有機高分子樹脂からなる連通孔を有する多孔性の成形体であって、該成形体の外表面開口率が10～90%であり、連通孔を形成するフィブリル内部に空隙を有し、かつ該空隙はフィブリル表面で開孔しており、該フィブリルの表面及び内部に無機イオン吸着体が担持されていることを特徴とする多孔性成形体。

【選択図】 図1

特願 2003-416974

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年 8月20日

新規登録

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
旭化成ケミカルズ株式会社